

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034523

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

C01F 5/02

(21)Application number : 2001-222635

(71)Applicant : TATEHO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.07.2001

(72)Inventor : KIYOKAWA TOSHIO  
YAMAMOTO KAORI  
HIRATSU YUTAKA

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING COATED MAGNESIUM OXIDE POWDER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magnesia powder having superior durability, moisture resistance, and dispersability into resins.

**SOLUTION:** The manufacturing method is characterized in that, by mixing a silicon compound and magnesium oxide powder, filtering solid components, washing it with water, drying it, and firing it, the surface of magnesium oxide powder is coated with a coating layer containing a composite oxide of silicon and magnesium oxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34523

(P2003-34523A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース\*(参考)

C 0 1 F 5/02

C 0 1 F 5/02

4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-222635(P2001-222635)

(22) 出願日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(71) 出願人 000108764

タテホ化学工業株式会社

兵庫県赤穂市加里屋字加藤974番地

(72) 発明者 清川 敏夫

兵庫県赤穂市加里屋字加藤974番地 タテ  
ホ化学工業株式会社内

(72) 発明者 山元 香織

兵庫県赤穂市加里屋字加藤974番地 タテ  
ホ化学工業株式会社内

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複酸化物被覆酸化マグネシウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐久性及び耐湿性に優れ、かつ樹脂への分散性に優れたマグネシア粉末を提供することである。

【解決手段】 ケイ素化合物と、酸化マグネシウム粉末を混合し、固体分をろ別し、乾燥させて、焼成することにより、該酸化マグネシウム粉末の表面を、ケイ素と酸化マグネシウムの複酸化物を含む被覆層で被覆することを特徴とする被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素化合物と、酸化マグネシウム粉末を混合し、固体分をろ別し、乾燥させて、焼成することにより、該酸化マグネシウム粉末の表面を、ケイ素と酸化マグネシウムの複酸化物を含む被覆層で被覆することを特徴とする被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法。

【請求項2】 ケイ素化合物が、シリカのコロイドである、請求項1記載の方法。

【請求項3】 該酸化マグネシウム粒子の結晶子径が、 $50 \times 10^{-9}$  m以上である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 該被覆酸化マグネシウム粉末中のケイ素とマグネシウムの複酸化物の構成比が、該被覆酸化マグネシウムに対し、5～50mass%である、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 SiO<sub>2</sub>量に換算した該ケイ素化合物の混合比が、該酸化マグネシウム粉末に対し、1～35mass%である、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 被覆材の融点以下の焼成温度1473～2073Kで焼成する、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 該被覆酸化マグネシウム粉末において、平均粒径が、 $5 \times 10^{-6}$  ～  $500 \times 10^{-6}$  mであり、BET比表面積が、 $1.0 \times 10^3$  m<sup>2</sup>/kg以下である、請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱伝導性フィラーの製造に関し、特に、酸化マグネシウム粉末の耐水性和性を改良した放熱特性に優れた熱伝導性フィラーの製造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体封止用樹脂等のフィラーの材料として、二酸化ケイ素（以下、シリカという）粉末等が使用されていた。近年、半導体素子の高集積化及び高電力化に伴って、素子の発熱量が増大してきた。そのため、シリカの熱伝導性効率は、放熱するのに充分ではないため、半導体の安定動作等に問題が生じていた。

【0003】そこで、シリカに代わり、熱伝導率が1桁高い酸化マグネシウム（以下、マグネシアという）が半導体封止用樹脂フィラーの材料として用いられている。しかし、マグネシア粉末は、シリカ粉末に比べ、吸湿性が高い。そのため、半導体の封止用樹脂フィラーとしてマグネシア粉末を用いた場合、吸湿した水とマグネシアが水和して、フィラーの体積膨張によりクラックが発生する、熱伝導性が低下する等の問題が発生していた。こうして、半導体封止用樹脂フィラーとして用いるマグネシア粉末に耐湿性を付与することが、半導体の長期的な安定動作を保証する上で大きな課題となっていた。

【0004】マグネシア粉末の耐湿性を改善させる方法

には、シラン等の無機系カップリング剤により表面処理を施すことが開示されている。しかし、樹脂との混練作業工程で、マグネシア粉末表面から表面処理した処理剤が剥離しやすく、機械的強度に欠けていた。そのため、耐湿性が充分ではなく、フィラー原料のマグネシア粉末は水和反応して、水酸化マグネシウムMg(OH)<sub>2</sub>に変化して白化現象が生じ、実用的なレベルには至っていなかった。

【0005】また、マグネシア粒子を、アルコキシド法、均一沈殿法等により、化学的に安定な化合物で被覆処理する方法が検討されている。アルコキシド法では、被覆する粒子（芯粒子）を、アルコール中にアルコキシドを溶解した溶液に、分散させて混合した後、蒸留水を添加し、アルコキシドを加水分解して、生成した金属水酸化物で芯粒子を被覆処理する。しかしながら、蒸留水を添加したとき、溶液中でアルコキシドの加水分解反応が均一に進行しないため、芯粒子の表面に均一な金属水酸化物被覆層を形成することは困難であった。

【0006】また、均一沈殿法では、通常、溶液中に沈殿剤をあらかじめ添加して、溶液のpHを制御することにより、金属水酸化物の生成速度を制御する。このため、アルコキシド法とは異なり、金属水酸化物を均一に析出させることができる。しかし、マグネシア粒子の場合、マグネシアの水和に伴い、溶液のpHが変化するため、沈殿剤を添加しても溶液のpH制御ができなため、金属水酸化物の生成を制御できない。このため、マグネシア粒子表面だけに選択的に他の金属水酸化物を析出させることは困難である。

【0007】特開平3-8714号公報には、マグネシア粉末の分散液に、金属塩の溶液を、還流下に加熱攪拌しながら、徐々に滴下し、金属水酸化物を析出させ、ろ過、洗浄、乾燥し、加熱脱水処理する金属水酸化物被覆マグネシア粉末の製造方法が開示されている。この方法では、アルコールなどの溶媒を使用し、還流下に加熱攪拌しながら金属化合物溶液を滴下する必要があるため、工程が煩雑で、経費がかかるという欠点がある。

【0008】このように、従来の技術では、被覆層の機械的強度やマグネシア粉末表面の被覆が完全ではなく、半導体封止用樹脂等のフィラーとして十分な耐湿性が得られていなかった。

【0009】また、芯粒子となるマグネシア粉末も、水酸化マグネシウムや塩基性炭酸マグネシウムなど種々のマグネシウム化合物の熱分解によって得た場合、凝集性が強く、樹脂と混練するには分散性が充分でないという問題点がある。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の課題を鑑み、耐久性及び耐湿性に優れ、かつ樹脂への分散性に優れたマグネシア粉末、特に半導体封止用樹脂等のフィラーとして用い得るマグネシア粉末を提供する

10

20

30

40

50

ことである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】発明者は、上記目的を達成すべく、種々検討を重ねた結果、本発明を見出したものである。すなわち、ケイ素（Si）とマグネシウム（Mg）との複酸化物により、マグネシア粉末の表面を被覆することにより、低コストで容易に耐水和性（耐湿性）を維持しながら被覆層の機械的強度、更に樹脂への分散性を改善させる、電気絶縁特性及び熱伝導性に優れたマグネシア粉末の製造方法を見出した。

【0012】本発明の方法は、ケイ素化合物と、酸化マグネシウム粉末を混合し、固体分をろ別し、乾燥させて、焼成することにより、該酸化マグネシウム粉末の表面を、ケイ素と酸化マグネシウムの複酸化物を含む被覆層で被覆することを特徴とする被覆酸化マグネシウム粉末の製造する方法に関する。

#### 【0013】

【実施の態様】本発明において、「ケイ素と酸化マグネシウムの複酸化物」は、ケイ素、マグネシウム、及び酸素を含む金属酸化物であり、スピネル等を含む。また、「MgOとSiO<sub>2</sub>の複合物」は同義である。本発明において、「被覆層」は、ケイ素とマグネシウムの複酸化物を含む層であり、スピネルを含む。また、芯粒子である酸化マグネシウム粒子との境界は不連続である場合がある。本発明において、「結晶子径」は、X線回折法を用いて、Scherrer式で算出した値である。一般に、一つの粒子は複数の単結晶で構成された多結晶体であり、結晶子径は多結晶体中の単結晶の大きさの平均値を示している。「粒子径」は、レーザー回折法によって測定した体積平均径である。一般的には、これが粒子の大きさである。本発明において、「フォスフェイト」は、苦土カンラン石であり、組成式Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を有する斜方晶系の物質である。本発明において、「焼成」は、該被覆材の熔融温度以下に焼成温度を設定して行う。ここで、被覆材は溶解しない。

【0014】本発明の方法によれば、ケイ素化合物の溶液、例えばシリカのコロイドとマグネシアを混合すると、シリカコロイドにおいて、金属イオン類が添加されたため塩類がイオンを放出する。コロイドの安定性を保持している表面電荷に干渉され、バランスがくずれて、粒子の集合によるゲル化を起こす。粒径が50×10<sup>-9</sup>m以上のマグネシアは反応性が低いため、マグネシア表面にのみシリカの析出が起こり、その結果、マグネシア表面にシリカを均一に析出させることができる。

【0015】本発明の方法によれば、混合するとき、マグネシア粉末表面にMgOとシリカの複合物を均一に生成させるため、湿式で、ケイ素化合物とマグネシアを混合することが好ましい。混合する比率は、添加量と質量増加率を考慮すると、SiO<sub>2</sub>量に換算した該ケイ素化合物の混合比が、該酸化マグネシウム粉末に対し、1～

35mass%であることが好ましく、5～25mass%がより好ましい。

【0016】本発明の方法によれば、ケイ素化合物の水溶液と酸化マグネシウムを混合し、その固体分をろ過等により分離する。得られた固体分を乾燥させ、解砕することが好ましい。粉砕は、ミルを用いることができる。

【0017】解砕した固体分を、焼成して、被覆マグネシアを得る（図1（B）参照）。ここで、BET比表面積と質量増加率を考慮すると、被覆材の融点以下である温度1473～2073Kで焼成することが好ましく、1673～1873Kがより好ましい。更に、シリカをフォスフェイトに変換する焼成工程により、粒度分布がシャープになり、樹脂と混練した場合に分散性に優れたマグネシア粉末を製造することができる。

【0018】また、本発明の方法によれば、アルコールなどの有機溶媒を用いる必要がなく、また加熱や滴下も必要ない。したがって、低コストで、かつ容易に、耐水和性に優れたマグネシア粉末を製造することができる。加えて、シリカをフォスフェイトに変換するための焼成工程を経ることにより、粒度分布がシャープになり、樹脂と混練した場合に、分散性に優れたマグネシア粉末を製造することができる。

【0019】本発明で用いるケイ素化合物は、ケイ素量で20～21mass%含むシリカコロイドであることが好ましい。添加量と質量増加率を考慮すると、該ケイ素化合物をSiO<sub>2</sub>量に換算し、該酸化マグネシウムとの混合比が、1～30mass%であることが好ましい。また、水和物を用いることもできる。

【0020】本発明で用いるマグネシア粉末は、結晶子径が、50×10<sup>-9</sup>m以上の粒子の粉末である。純度は限定されないが、電子部品の絶縁特性のためには、純度95%以上が好ましい。

【0021】本発明で用いるマグネシアの結晶子径が、50×10<sup>-9</sup>m以上であることが好ましい。これは、耐水和性を改善させるため、結晶子径が50×10<sup>-9</sup>m以上のマグネシアを用いることにより、マグネシア粒子の表面上のみにシリカを析出させ得るためである。結晶子径が50×10<sup>-9</sup>m以上のマグネシアは、より微細な粉末に比して、反応性が低い。そのため、マグネシア表面上のみで上記の反応が進行する結果、マグネシア粒子の表面にシリカを均一に析出させることができる。また、マグネシアの、平均粒径は、5×10<sup>-6</sup>～500×10<sup>-6</sup>mが好ましく、10×10<sup>-6</sup>～100×10<sup>-6</sup>mがより好ましい。平均粒径は、マグネシアへの被覆の効率及び被覆量、そして機械的及び電気的特性に影響を与える。本発明の方法によれば、マグネシアを被覆する成分は、SiとMgとの反応による複酸化物であり、マグネシアの高熱伝導性及び高電気絶縁性を低下させない。

【0022】本発明によれば、本発明の特性を有するマグネシアは、公知の方法を用いて形成することができ

る。例えば、電融法、焼結法等を用いて形成することができる。

【0023】本発明による被覆酸化マグネシウムにおいて、平均粒径は、 $5 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6} \text{ m}$ が好ましく、 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6} \text{ m}$ がより好ましい。BET比表面積は $1.0 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以下が好ましく、 $0.5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以下がより好ましい。

#### 【0024】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0025】実施例1

(a) 結晶子径 $58.3 \times 10^{-9} \text{ m}$ である酸化マグネシウム（タテホ化学工業（株）製KMAO-H）を、アルミナボールミルを用いて、粒径 $45 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下に粉碎した。シリカコロイド（日産化学工業株式会社製スノーテックスO、 $\text{SiO}_2$ 含有量 $20 \sim 21 \text{ mass\%}$ 、粒径 $10 \sim 20 \times 10^{-9} \text{ m}$ ）を、 $\text{SiO}_2$ 量に換算して、混合比が、酸化マグネシウムに対し、 $10 \text{ mass\%}$ になるように添加し、 $400 \sim 500 \text{ rpm}$ で $600 \text{ s}$  攪拌混合した。

(b) 攪拌混合後、ろ過し、得られたケーキを、脱水した。このケーキを、乾燥機を用いて、 $383 \text{ K}$ で一晩乾燥した。乾燥したケーキを、ミルで $60 \text{ s}$  解砕して、原料の酸化マグネシウム粉末と同程度の粒径に調整した。

(c) 上記の(b)工程の粉末 $40 \times 10^{-3} \text{ kg}$ を、 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 容のアルミナるつぼに入れ、空气中に、 $1673 \text{ K}$ で $3600 \text{ s}$  焼成した。焼成後、炉中で $1223 \text{ K}$ まで放冷後、炉からるつぼを取り出し、室温で急冷して、熱伝導性フィラー試料を得た。

試料のBET比表面積、平均粒径及び耐湿性を測定した。表1に、結果を示す。

【0026】BET比表面積： ガス吸着法により、フローソープII2300島津製作所製を用いて、粉末試料の比表面積を測定した。

平均粒径： レーザー回折・散乱法による粒度分布測定装置（マイクロトラックHRA）を用いて、粉末試料の体積平均粒径を測定した。

耐湿性試験： 得られた試料 $10 \times 10^{-3} \text{ kg}$ を、温度 $333 \text{ K}$ 、湿度 $90\%$ に設定した恒温恒湿器に8日間保管し、質量増加率を測定して、耐湿性を評価した。

\*40 【表1】

表1：性能評価

	実施例1	比較例1	比較例2
焼成温度 [K]	1673	1673	-
BET比表面積 [ $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ ]	0.40	0.43	0.46
平均粒径 [ $10^{-6} \text{ m}$ ]	32	36	36
重量増加率 [mass%]	0.1	1.8	0.3

【0033】表1から明らかなように、本発明の方法による実施例1は、 $\text{Si}$ を湿式で添加して、水洗し、その後 $1673 \text{ K}$ で焼成することにより、表面に複酸化物が

一様に形成するため、水分吸着による質量増加を抑える

#### \*【0027】実施例2

実施例1で作製した試料に、エポキシシランを $1.0 \text{ mass\%}$ 添加し、 $60 \text{ s}$  攪拌混合して表面処理し、次いで $422 \text{ K}$ で $7200 \text{ s}$  乾燥させた。得られた試料 $231$ 重量部を、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 $51.8$ 重量部、ノボラック型フェノール樹脂 $46.2$ 重量部、トリフェニルホスフィン $1$ 重量部及びカルナバワックス $2$ 重量部と、播解機を用いて、 $600 \text{ s}$  混合粉碎した。その後、混合物を二本ロールを用いて、 $373 \text{ K}$ で $300 \text{ s}$  混練し、次いでこの混練物を $10$ メッシュ以下に更に粉碎し、 $\phi 38 \times t 15 \text{ mm}$ のペレットを作製した。このペレットを、 $7 \text{ MPa}$ 、 $448 \text{ K}$ で $180 \text{ s}$  間加圧成型し、次いで $453 \text{ K}$ で $18 \times 10^3 \text{ s}$  間ポストキュアを行い、 $\phi 50 \times t 3 \text{ mm}$ の成型体を得た。この成型体について、耐候性試験を行い、外見変化を観察した。表2に、結果を示す。

【0028】耐候性試験：得られた成型体を、温度 $333 \text{ K}$ 、湿度 $90\%$ に設定した恒温恒湿器に8日間保管し、外観を観察して、樹脂との混練後の耐湿性を評価した。

#### 【0029】比較例1

酸化マグネシウム（タテホ化学工業（株）製KMAO-H）を、アルミナボールミルを用いて、粒径 $45 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下に粉碎して、比較例1の試料を得た。更なる処理を施さずに、比較例1の試料を得た。実施例1と同様にして、試料を試験した。表1に、結果を示す。

#### 【0030】比較例2

酸化マグネシウム（タテホ化学工業（株）KMAO-H）を、アルミナボールミルを用いて、粒径 $45 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下に粉碎し、その後、エポキシシランを $1.0 \text{ mass\%}$ 添加し、 $60 \text{ s}$  攪拌混合して、表面処理した。次いで、 $423 \text{ K}$ で $7200 \text{ s}$  乾燥して、比較例2の試料を得た。実施例1と同様にして、試料を試験した。表1に、結果を示す。

#### 【0031】比較例3

比較例の試料を用いた以外は、実施例2と同様にして、成型体を作成した。得られた成型体に耐候性試験を行い、外観の変化を観察した。表2に、結果を示す。

#### 【0032】

ことができ、耐湿性に優れていた。

【0034】本発明の実施例1に係る熱伝導性フィラー（ $\text{Si}$ 添加 $1673 \text{ K}$ 焼成品）は、全く被覆しない比較例1よりも耐湿性に優れていた。また、実施例1は、エ

ボキシシランで表面処理した比較例 2 の 3 倍以上の耐水  
和性がある。

\* 【0035】  
\* 【表 2】  
表 2：耐候性評価

	実施例 2	比較例 3
耐候性試験後の外観	異常なし	白化

【0036】本発明の実施例 2 は、樹脂と混練した後であつても、耐候性は維持された。しかし、エポキシシランで表面処理した比較例 3 は白化現象が観察され、樹脂との混練後の耐候性はほとんどなかった。

【0037】

【発明の効果】本発明の方法によれば、電気絶縁特性と熱伝導性に優れるマグネシア粉末に、例えば、半導体封止用樹脂等のフィラーとして用いるため、耐水和性（耐※

※湿性）、被覆層の機械的強度、更に樹脂への分散性を、低コストで容易に付与することができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図 1】本発明の方法の製造工程流れである。

【符号の説明】

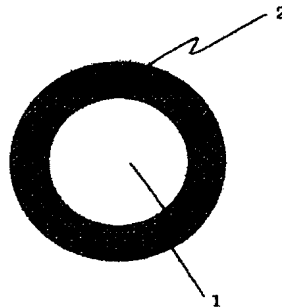
1 芯粒子、酸化マグネシウム、 $MgO$

2 シリカ、二酸化ケイ素、 $SiO_2$

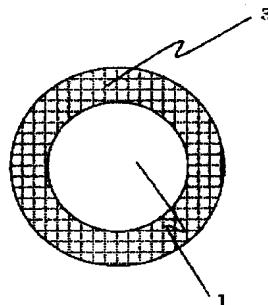
3 被覆層、被覆材、フオルステライト、 $Mg_2SiO_4$

【図 1】

(A)



(B)



フロントページの続き

(72)発明者 平津 豊

兵庫県赤穂市加里屋字加藤974番地 タテ  
ホ化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4G076 AA02 AB02 BF05 CA02 CA26

DA20